

Corrosion inhibitor based on calcined hydraulic lime

Publication number: DE3303217

Publication date: 1984-08-02

Inventor: KNOEFEL DIETBERT PROF DR (DE); OECHSNER
WALDEMAR DIPL CHEM DR (DE); STOECKL FRANZ
(DE)

Applicant: LECHLER CHEMIE GMBH (DE)

Classification:

- international: **C04B28/12; C09D5/08; C04B28/00; C09D5/08;** (IPC1-
7): C09D5/08; B05D7/14; C04B29/04; C09D3/46;
C09D3/48; C23F15/00; F16L58/06

- european: C04B28/12; C09D5/08B2

Application number: DE19833303217 19830201

Priority number(s): DE19833303217 19830201

Report a data error here

Abstract of DE3303217

Coating agents containing ground, calcined, hydraulic or highly hydraulic lime without sulphate addition as a corrosion-inhibiting component.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3303217 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 33 03 217.3
㉑ Anmeldetag: 1. 2. 83
㉒ Offenlegungstag: 2. 8. 84

㉓ Int. Cl. 3:
C 09 D 5/08
C 09 D 3/46
C 09 D 3/48
B 05 D 7/14
C 04 B 29/04
C 23 F 15/00
F 16 L 58/06

DE 3303217 A1

㉔ Anmelder:
Lechler Chemie GmbH, 7000 Stuttgart, DE

㉕ Erfinder:
Knöfel, Dietbert, Prof.Dr., 7000 Stuttgart, DE;
Öchsner, Waldemar, Dipl.-Chem.Dr., 7140
Ludwigsburg, DE; Stöckl, Franz, 7057
Leutenbach-Weiler zum Stein, DE

Behördenempfang

㉖ **Korrosionsschutzmittel auf der Basis von gebranntem Hydraulischen Kalk**

Beschichtungsmittel mit gemahlenem, gebranntem, hydraulischem oder hochhydraulischem Kalk ohne Sulfatzusatz als korrosionsinhibierende Komponente.

DE 3303217 A1

01.01.73

Patentansprüche

3303217

1. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz, dadurch gekennzeichnet, daß es als korrosionsinhibierende Komponente gemahlenen gebrannten Hydraulischen oder Hochhydraulischen Kalk ohne Sulfatzusatz enthält.
2. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydraulische oder Hochhydraulische Kalk einen Sulfatgehalt von $< 1 \%$ aufweist.
3. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydraulische oder Hochhydraulische Kalk hohe Anteile an Calciumaluminat und/oder Calciumaluminatferrit enthält.
4. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydraulische oder Hochhydraulische Kalk bevorzugt in Korngrößen zwischen etwa 20 und etwa 50 μm vorliegt.
5. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydraulische oder Hochhydraulische Kalk als wäßrige Suspension, bevorzugt mit niedrigem Wassergehalt, vorliegt, die gegebenenfalls übliche Füllstoffe und Zusatzmittel enthält.
6. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension weitere anorganische Bindemittel, insbesondere Portlandzementklinkermehl und/oder Luftkalk enthält.

7. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydraulische oder Hochhydraulische Kalk in wäßriger Dispersion oder Emulsion aus vorwiegend unverseifbaren Kunststoffen, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Pigmenten, üblichen Füll- und Hilfsstoffen und/oder anorganischen Bindemitteln, insbesondere Portlandzementklinkermehl und/oder Luftkalk, vorliegt.
8. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydraulische oder Hochhydraulische Kalk üblichen lösungsmittelhaltigen Beschichtungsstoffen, vorzugsweise auf der Grundlage von unverseifbaren bituminösen Stoffen und/oder Kunststoffen, allein oder in Mischung mit anderen Pigmenten, Füllstoffen und/oder anorganischen Bindemitteln, insbesondere Portlandzementklinkermehl und/oder Luftkalk, zugesetzt ist.
9. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydraulische und Hochhydraulische Kalk reaktionshärten den Kunstharzbindemitteln, vorzugsweise Epoxidharz, Polyesterharz, Polymethylmethacrylatharz, allein oder in Mischung mit anderen Pigmenten, Füllstoffen und/oder anorganischen Bindemitteln, insbesondere Portlandzementklinkermehl und/oder Luftkalk, zugesetzt ist.

8. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydraulische oder Hochhydraulische Kalk üblichen lösungsmittelhaltigen Beschichtungsstoffen, vorzugsweise auf der Grundlage von unverseifbaren bituminösen Stoffen und/oder Kunststoffen, allein oder in Mischung mit anderen Pigmenten, Füllstoffen und/oder anorganischen Bindemitteln, insbesondere Portlandzementklinkermehl und/oder Luftkalk, zugesetzt ist.

- 25 9. Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz gemäß Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydraulische und Hochhydraulische Kalk reaktionshärten- den Kunstharzbindemitteln, vorzugsweise Epoxidharz, Polyesterharz, Polymethylmethacrylatharz, allein oder in Mischung mit anderen Pigmenten, Füllstoffen und/ oder anorganischen Bindemitteln, insbesondere Portlandzementklinkermehl und/oder Luftkalk, zugesetzt ist.

Korrosionsschutzmittel auf der Basis von gebranntem
Hydraulischen Kalk

- Es ist bekannt, daß Zemente rostschützende Eigenschaften aufweisen. Dies ist z. B. für die Dauerhaftigkeit der Bewehrung in Stahl- und Spannbeton entscheidend und wird z. B. auch in Form von Zementmörtelauskleidungen in
- 5 Stahlrohren angewendet. Die rostschützende Eigenschaft der Zementhydrationsprodukte beruht auf dem basischen Milieu durch Calciumhydroxid, was bei der Reaktion der Calciumsilicate mit Wasser gebildet wird.
- 10 Bei dünnen, z. B. nur etwa 1 mm dicken Beschichtungen auf Stahl ist diese Korrosionsschutzwirkung in der Atmosphäre in der Regel nicht von langer Dauer. Die Einwirkung von CO_2 und SO_2 aus der Atmosphäre neutralisiert relativ schnell das Calciumhydroxid. Es entsteht
- 15 insbesondere Calciumcarbonat. Der pH-Wert sinkt. Gleichzeitig kann durch Zersetzung der zunächst entstehenden Calciumalumosulfathydrate im neutralen und sauren Bereich in Gegenwart von Feuchtigkeit korrosionsförderndes Sulfat entstehen. Es besteht deshalb ein Bedürfnis nach
- 20 einem verbesserten Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz, der durch die Erfindung bereitgestellt wird.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel für den Korrosionsschutz ist dadurch gekennzeichnet, daß es als

25 korrosionsinhibierende Komponente gemahlene gebrannte Hydraulischen oder Hochhydraulischen Kalk ohne Sulfatzusatz enthält.

Bevorzugt wird ein Hydraulischer Kalk mit einem Sulfatgehalt von $\leq 1\%$ sowie mit hohen Anteilen an Calciumaluminat und/oder Calciumaluminatferrit.

30

Bevorzugte Korngrößen liegen zwischen etwa 20 und etwa 50 μm .

Gebrannter Hydraulischer Kalk wird bekanntlich durch Brennen bei etwa 1000 - 1200 °C hergestellt und besteht fast ausschließlich aus den Phasen Calciumhydroxid, Dicalciumsilicat, Calciumaluminat und Calciumaluminatferrit. Calciumhydroxid hat einen Anteil von etwa 25 bis 60 Masse-%, beim hochhydraulischen Kalk im unteren Bereich. Der Rest sind die hydraulisch reagierenden Phasen.

- 10 Hydraulische Kalke besitzen mit den Portlandzementen Gemeinsamkeiten, aber auch entscheidende Unterschiede, weshalb sie z. B. in getrennten Normen erfaßt werden. So sind entscheidende Unterschiede in der Herstellung, der Zusammensetzung und den Eigenschaften zu nennen. Zemente werden gebrannt bei Temperaturen, die das Material teilweise (etwa zu einem Viertel bis zu einem Drittel) zum Schmelzen bringen. Hydraulische Kalke werden unterhalb der Sintertemperatur begrannt. Die mengenmäßig überwiegende Phase (> 50 Masse-%) in Portlandzement ist das Tricalciumsilicat (Alit); diese Phase enthält Hydraulischer Kalk aber überhaupt nicht. Die Festigkeitsentwicklungen der Portlandzemente übersteigen die der Hydraulischen Kalke bei weitem. Derart hohe Zementfestigkeiten sind jedoch für Beschichtungen in der Regel nicht erforderlich, sie können sich sogar nachteilig auswirken.

- Gegenüber Zementen bieten die erfindungsgemäß als Korrosionsinhibitoren eingesetzten Kalke den Vorteil des größeren Anteils an $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bei den Hydraulischen Kalken liegt zum einen bereits im Bindemittel ein erheblicher Anteil an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vor, zum anderen wird zusätzlich durch die Reaktion mit Wasser weiteres $\text{Ca}(\text{CO})_2$ gebildet. (Dicalciumsilicat + Wasser \rightarrow Calciumsilicat-hydrat + Calciumhydroxid). Hierbei ist von Vorteil, daß das Dicalciumsilicat relativ reaktionsträge ist. Insgesamt ist das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Angebot bei Hydraulischen Kalken größer als bei Zementen und damit die Korrosionsschutz

wirkung günstiger. Gegenüber dem Einsatz von reinem Ca(OH)_2 bieten die Hydraulischen Kalke den Vorfeil der höheren Festigkeit und der zeitlich abgestuften Bildung des korrosionsschützenden Ca(OH)_2 .

5

Weiterhin ist der Gehalt an Sulfat in Korrosionsschutz-Beschichtungen bedeutsam, da freies Sulfat in wäßriger Lösung bekanntlich korrosionsfördernd wirkt. Während handelsüblichen Zementen etwa 6 bis 10 % Calcium-Sulfat
10 zugesetzt werden, werden den Hydraulischen Kalken in der Regel keine Sulfate zugemahlen, da bei ihnen, bedingt durch den hohen Ca(OH)_2 -Gehalt, die Erstarrung auch sulfatfrei verzögert wird. Hydraulischer Kalk ist deshalb gegenüber sulfathaltigen Zementen selbst gegenüber
15 sulfatarmem Klinkermehl zum Korrosionsschutz besser geeignet, da ein größeres Ca(OH)_2 -Angebot vorliegt.

Innerhalb der hydraulisch erhärtenden Kalke werden in der DIN 1060 unterschieden

20

Wasserkalk

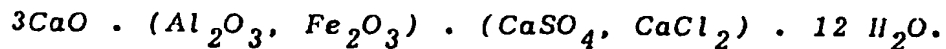
Hydraulischer Kalk

Hochhydraulischer Kalk.

25 In gleicher Reihenfolge steigen die Anteile an den sogenannten Hydraulefaktoren (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) und damit die Festigkeitsentwicklungen.

Hochhydraulische Kalke können bis etwa 70 % hydraulisch
30 erhärtende Anteile enthalten. - Diese hydraulisch erhärtenden Phasen sind Dicalciumsilicat sowie Tricalciumaluminat und Calciumaluminatferrit. Während das Dicalciumsilicat bei seiner Hydratation korrosionsschützendes Ca(OH)_2 abgespaltet, können Calciumaluminat und Calciumaluminatferrit bei ihrer Hydratation als auch bei späteren Umsetzungen Chlorid und Sulfat binden. Bei Einsatz
35 der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel auf der Basis

von hydraulischem Kalk wird damit ein zusätzlicher Korrosionsschutz bewirkt. Die aus der Umwelt einwirkenden korrosionsfördernden Chloride und Sulfate können in der erfindungsgemäß erhaltenen Korrosionsschutzbeschichtung aus gebrannten Hydraulischen Kalken gebunden werden, insbesondere unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Formel



10

Aus diesem Grunde ist die Verwendung eines hydraulisch erhärtenden Kalkes mit hohem Calciumaluminat- und Calciumaluminatferritgehalt zu bevorzugen.

15 Von Bedeutung für die korrosionsschützende Wirkung sind weiterhin die Teilchengrößen des gemahlten Bindemittels. Niedrige Korngrößen erleichtern die Auffüllung und Glättung rauher Oberflächen, z. B. nach Sandstrahlung, dagegen können zu geringe Korngrößen, bedingt durch schnelle vollständige Hydratation, eine nur relativ kurze Korrosionsschutzwirkung ergeben. Der Reaktionssaum (Hydratationstiefe), der sich um hydraulisch reagierende Partikel bildet, wächst etwa mit der Quadratwurzel aus der Zeit, er beträgt z. B.

25

nach 28 Tagen $\sim 5 \mu\text{m}$
nach 1 Jahr $\sim 8 \mu\text{m}$
nach 5 Jahren $\sim 10 \mu\text{m}$.

30 Die verwendeten Kalke sollten deshalb bevorzugt hydraulisch erhärtende Partikel der Korngrößen 20 - 50 μm besitzen, dadurch wird die korrosionsschützende Wirkung günstig verlängert.

- Wesentlich für die Schutzwirkung ist auch die Art der Anwendung. Es muß bei jeder Anwendung eine möglichst dichte Korrosionsschutzschicht angestrebt werden. Wird Hydraulischer Kalk allein, mit anderen anorganischen
- 5 Bindemitteln gemischt und/oder mit nur Zusätzen anderer Stoffe verwendet, so entsteht ein poröses Produkt. Die Porosität steigt mit dem Anteil der bei der Verarbeitung zugesetzten Wassermenge. Es sollte daher mit einem möglichst niedrigen Bindemittel : Wasser-Verhältnis gear-
- 10 beitet werden, um die Dauerhaftigkeit der Korrosionsschutzwirkung zu erhöhen. Eine längerfristige Feuchthaltung dieser Korrosionsschutzschicht ergibt eine höhere Dichtigkeit.
- 15 Bei der Zumischung anderer Stoffe, z. B. anderer anorganischer Bindemittel, muß darauf geachtet werden, daß nur möglichst niedrige Sulfat-Gehalte zugeführt werden.
- Eine Verbesserung der Beschichtungseigenschaften wird
- 20 durch die Zugabe un- oder schwerverseifbarer Kunststoff-Dispersionen oder -Emulsionen erzielt. Auf die Verseifungsbeständigkeit der Kunststoffe ist wegen des gegenwärtigen Calciumhydroxids zu achten. Durch diese Zugaben wird insbesondere die frühzeitige Verdunstung des Was-
- 25 sers und das Schwinden gemindert, die Dichtigkeit und Haftfestigkeit werden erhöht.
- Die Dauer der Korrosionsschutzwirkung kann bei Anwendung derartiger Schichten, die gegebenenfalls auch andere an-
- 30 organische Bindemittel, Kunststoff-Dispersionen oder -Emulsionen und weitere Zusätze enthalten, dadurch weiter gesteigert werden, daß sie mit einem CO_2 -bremsenden oder CO_2 -sperrenden Film überzogen werden. Hierzu eignen sich z. B. gelöste Acrylate; sie vermindern bzw.
- 35 verhindern die Carbonatisierung des Calciumhydroxids (Umwandlung des Calciumhydroxids in Calciumcarbonat durch CO_2 z. B. aus der Luft) und bewirken damit die

längere Erhaltung des hohen pH-Wertes von etwa 12. Auch kann durch derartige Überzüge eine längere Feuchthaltung und damit vollständigere Hydratation mit dichterem Gefüge erreicht werden.

5

Der Hydraulische Kalk ist auch gut geeignet als Korrosionsschutzpigment bzw. Füllstoff für Rostschutzfarben mit in organischen Lösemitteln gelösten organischen Bindemitteln. Auch hier sind bevorzugt unverseifbare organische Beschichtungsstoffe einzusetzen, wie entsprechende Kunststoffe, Bitumen oder Teere. Auch bei heiß zu verarbeitenden Bitumen und Teeren kann Hydraulischer Kalk die Schutzwirkung erhöhen.

10

15 Bei reaktionshärtenden Kunststoffen wie Epoxidharzen, Polyurethanen, ungestättigten Polyestern und Polymethylmethacrylaten steigert Hydraulischer Kalk als Korrosionsschutzpigment bzw. Füllstoff angewendet ebenfalls die Schutzwirkung.

20

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind nicht nur zum Korrosionsschutz auf Stahl geeignet, sie können auch vorteilhaft auf anderen Bau- und Werkstoffen eingesetzt werden. Z. B. kann auf Beton eine gute Haftung und eine

25

Erniedrigung der Durchlässigkeit erreicht werden. Die geringere Durchlässigkeit, die durch die Beschichtung auf der Betonoberfläche und z. T. in den Betonporen bewirkt wird, verlangsamt die Carbonatisierungsgeschwindigkeit und trägt damit zur Verlängerung des Korrosionsschutzes der Stahlbewehrung im Beton bei.

30

Beispiel 1

50 Teile Hochhydraulischer Kalk werden mit 50 Teilen Quarzsand abgestufter Korngrößen (0 - 5 mm) und 15 Teilen einer entschäumten wäßrigen Acrylatdispersion (50 Teile Feststoff, 50 Teile Wasser) sowie soviel Wasser versetzt und homogen vermischt, daß eine gut verarbeitbare Feinmörtelkonsistenz entsteht. Durch Zusatz von thixotropierenden und wasserrückhaltenden Mitteln, z. B. 0,1 Teile Methylcellulose, kann die Verarbeitbarkeit verbessert werden. - Das Material kann im Streich- oder Spritzverfahren als korrosionsschützender Beschichtungsmittel verwendet werden.

15 Beispiel 2

25 Gew.-Teile Hydraulischer Kalk, 15 Gew.-Teile Portlandzement PZ 45 F, 45 Gew.-Teile Quarzmehl 0-200 μ und 15 Gew.-Teile Quarzsand 0,08 - 0,25 mm werden zusammen mit Zusätzen von 0,5 Gew.-Teilen Natriumnitrit, 0,05 Gew.-Teilen Methylcellulose und 0,05 Gew.-Teilen hochmolekulares Polyethylenglykol zu einem Pulvergemisch vermengt. 100 Gew.-Teile dieses Pulvergemisches werden mit 30 Gew.-Teilen einer entschäumten, verseifungsbeständigen Kunstharzdispersion homogen vermischt. Die Streichbarkeit wird mit etwa 5 Gew.-Teilen Wasser eingestellt.

Beispiel 3

45 Gew.-Teile hochhydraulischer Kalk und 55 Gew.-Teile Quarzmehl 0-300 μ werden mit 50 Gew.-Teilen einer wäßrigen Bitumenemulsion mit einem Festkörpergehalt von etwa 30 Gew.-% homogen vermischt, bis eine gut streichbare Feinmörtelkonsistenz entsteht, die korrosionsschützende Eigenschaften besitzt.

01000

3303217

- 11 -

Beispiel 4

68 Gew.-Teile lösungsmittelfreies Epoxidharz auf der
Basis von Bisphenol A werden mit 7 Gew.-Teilen Butylphe-
5 nyldiglycidyläther, 25 Gew.-Teilen Härter auf der Basis
von Dimethyldiaminodicyclohexylmethan versetzt und mit
jeweils 85 Gew.-Teilen Hochhydraulischem Kalk und Quarz-
mehl der Körnung 0-200 μ innig vermischt. Zur Erreichung
ausreichender Standfestigkeit und guter Streichverarbei-
10 tung wird mit 0,5-1 % Sylodex modifiziert. Die Stoff-
mischung hat korrosionsschützende Eigenschaften.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.